

**BEST AVAILABLE COPY****PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 60-231815

(43)Date of publication of application : 18.11.1985

(51)Int.Cl.

D01F 6/12  
D02J 1/22

(21)Application number : 59-086764

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.04.1984

(72)Inventor : SASAKI TORU

ENDO HIROYUKI

OHIRA SEIICHI

**(54) VINYLIDENE FLUORIDE RESIN MONOFILAMENT AND ITS MANUFACTURE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the titled yarn having excellent knot strength, tensile strength and abrasion resistance, by carrying out the stretch heat-treatment of a monofilament having an oriented surface layer composed of a vinylidene fluoride resin, for a short time in a fluid heated at a temperature above the lower melting point of the resin constituting the surface layer.

CONSTITUTION: A monofilament, at least the surface layer of which is composed of an oriented vinylidene chloride resin, is subjected to the stretch heat-treatment for a short time in a fluid heated at a temperature higher than the lower melting point of the surface-constituting resin, to an extent to relax the orientation of the resin constituting the surface layer of the monofilament but not to relax the orientation of the most part of the resin constituting the inner layer. The birefringence of the surface of the monofilament is lowered to  $\leq 30 \times 10^{-3}$ , and the objective monofilament having an average birefringence in the cross-section perpendicular to the fiber axis of  $\geq 30 \times 10^{-3}$  can be manufactured by this process. The stretch heat-treatment is carried out preferably in an inert gas at 200W500°C at a draw ratio of 1.0W2.0.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-231815

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月18日

D 01 F 6/12  
D 02 J 1/22

6791-4L  
6613-4L

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 弗化ビニリデン系樹脂モノフィラメント及びその製造方法

⑯ 特 願 昭59-86764

⑰ 出 願 昭59(1984)4月28日

⑱ 発 明 者	佐々木 徹	いわき市東田町金子平1-86
⑱ 発 明 者	遠藤 弘之	いわき市金山町朝日台36-10
⑱ 発 明 者	大平 清一	北茨城市大津町北町1484-239
⑲ 出 願 人	呉羽化学工業株式会社	東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号
⑳ 代 理 人	弁理士 猿渡 章雄	外1名

明 細 書

1. 発明の名称

弗化ビニリデン系樹脂モノフィラメント  
及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも表面層が弗化ビニリデン系樹脂からなるモノフィラメントにおいて、その表面の複屈折率が $30 \times 10^{-4}$ 以下であり且つモノフィラメントの繊維軸に垂直な断面の平均複屈折率が $30 \times 10^{-4}$ 以上であることを特徴とする弗化ビニリデン系樹脂モノフィラメント。

2. 繊維軸に垂直な断面を通じて全体として弗化ビニリデン系樹脂からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のモノフィラメント。

3. 少なくとも表面層が配向した弗化ビニリデン系樹脂からなるモノフィラメントを、表面構成樹脂の低温側の融点以上の温度の液体中で、そのモノフィラメントの表層部位の構成樹脂の配向を緩和するが内層の構成樹脂の大部分の配向を緩和しない程度に短時間緊要熱処理し、表面の複屈折

率を低下させて $30 \times 10^{-4}$ 以下とし且つ繊維軸に垂直な断面の平均複屈折率を $30 \times 10^{-4}$ 以上とすることを特徴とする弗化ビニリデン系樹脂モノフィラメントの製造方法。

4. 緊要熱処理が0.1~8秒間行なわれることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載のモノフィラメントの製造方法。

5. 緊要熱処理が表面層構成樹脂の主たる融点より $30^{\circ}\text{C}$ を上廻らない温度の液体中で1.0~2.0倍の延伸倍率で行なわれることを特徴とする特許請求の範囲第3項または第4項に記載のモノフィラメントの製造方法。

6. 緊要熱処理が $200 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 程度の不活性気体中で1.0~2.0倍の延伸倍率で行なわれることを特徴とする特許請求の範囲第3項または第4項に記載のモノフィラメントの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[技術分野]

本発明は、結節強度、引張強度を満足するとともに顕著に優れた耐摩損性を有する弗化ビニリデ

ン系樹脂（以下、代表的に「P V D F」と記す）のモノフィラメント及びその製造方法に関するものである。

#### 〔背景技術〕

P V D F モノフィラメントは、耐候性に加えて、結節強度、引っ張り強度に優れており、例えば釣糸、魚網あるいはロープ材料等として好ましいものである。しかし、これら釣糸等の用途においては、岩石や砂および浮きゴム等によってこすられるため、上記したような物理特性に加えて耐摩擦性も重要である。

これまで P V D F モノフィラメントに関する製造方法としては、溶融紡糸後の延伸熱固定操作を1次延伸及び2次延伸等により80℃以上において行なう方法（特公昭43-13399号公報）及び上記1次延伸を一次変曲点と二次変曲点の間の倍率で行ない、延伸温度を150～170℃とする方法（特公昭53-22574号公報）、等が報告されている。

これらの方法により得られるモノフィラメント

に表面の配向を内層の配向より小さくする構造体とすれば、目的とする P V D F モノフィラメントが得られるという事実を知見した。また、このような構造を有するモノフィラメントが、たとえば表面層構成樹脂である P V D F の融点以上の温度の流体中で、そのモノフィラメントの表面層の表面部位の構成樹脂の配向を緩和するが、内層の構成樹脂の大部分の配向を緩和しない程度に短時間緊張熱処理することにより得られる事実をも知見した。

本発明の弗化ビニリデン系樹脂モノフィラメントは、このような知見に基づくものであり、より詳しくは、少なくとも表面層が弗化ビニリデン系樹脂からなるモノフィラメントにおいて、その表面の複屈折率が  $30 \times 10^{-3}$  以下であり且つモノフィラメントの繊維軸に垂直な断面の平均複屈折率が  $30 \times 10^{-3}$  以上であることを特徴とするものである。

また本発明の弗化ビニリデン系樹脂モノフィラメントの製造方法は、少なくとも表面層が配向し

は、延伸によって、高度に配向化され、優れた結節強度及び引張強度を有するものとなるが、耐摩擦性に関しては必ずしも満足できるものではなかった。

#### 〔発明の目的〕

本発明の目的は、結節強度、引張強度を満足しつつ、耐摩擦性を大幅に改良した P V D F モノフィラメント及びその製造方法を提供することにある。

#### 〔発明の概要〕

本発明者等の研究によれば、上述した従来方法において採用されている延伸配向は、P V D F モノフィラメントにおいて、結節強度、引張強度の改善には有効であるが、耐摩耗性の観点では必ずしも有効でなく、高度に配向させた場合は、表面層に比し徐冷される内層での比較的大きな球晶の存在に基づくフィブリルよりも、表面層により大きなフィブリルが生じ、その結果著しい耐摩擦性の低下の原因となる。本発明者等は、このような知見から、更に、モノフィラメントの表面層、特

た弗化ビニリデン系樹脂からなるモノフィラメントを、表面構成樹脂の低温側の融点以上の温度の流体中で、そのモノフィラメントの表層部位の構成樹脂の配向を緩和するが内層の構成樹脂の大部分の配向を緩和しない程度に短時間緊張熱処理し、表面の複屈折率を低下させて  $30 \times 10^{-3}$  以下とし且つ繊維軸に垂直な断面の平均複屈折率が  $30 \times 10^{-3}$  以上とすることを特徴とするものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

#### 〔発明の具体的説明〕

本発明のモノフィラメントは、少なくとも表面層が P V D F からなる。したがってモノフィラメントが、全体として P V D F であってもよいし、内層が例えばポリアミド、ポリオレフィン等の P V D F 以外の熱可塑性樹脂の単一層又は複層であってもよい。しかし、好適にはモノフィラメントが全体として P V D F からなるものが用いられる。

またモノフィラメント全体が P V D F の場合で

も、表面層と内層においてP V D Fの重合度が同一の場合と、異なる場合のいずれでもよい。但し、好適には加工性の点から表面層が重合度の低いP V D Fからなるものが用いられる。本発明で、P V D F（フッ化ビニリデン系樹脂）としては、弗化ビニリデンホモポリマーに限られず、弗化ビニリデンを構成単位として50モル%以上含み、これと共重合可能なモノマーの1種または2種以上との共重合体、或いはこれらの少なくともいずれかの重合体を60重量%以上とし、これと混合成形可能な他の樹脂、例えばポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリカーボネート、ポリエステル等或いは各種添加剤、例えば可塑剤、結晶核剤、染料、顔料等との組成物を包含するものとする。

本発明のモノフィラメントは、その表面の複屈折率が $3.0 \times 10^{-3}$ 以下であることを特徴の1つとする。この複屈折率は、耐摩擦性の観点では小さい程好ましく、好適には $2.5 \times 10^{-3}$ 以下、より一層好ましくは $2.0 \times 10^{-3}$ 以下とするものが

用いられる。

ここで表面の複屈折率とは、ベッケ法により、測定温度 $20^{\circ}\text{C} \sim 21^{\circ}\text{C}$ の下で、いずれも繊維表面において、繊維軸に垂直な方向の屈折率 $n_{\perp}$ と、繊維軸に平行な方向の屈折率 $n_{\parallel}$ を測定し、その差 $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ をもって定義される。

本発明のモノフィラメントは、その繊維軸に垂直な断面の平均複屈折率を $3.0 \times 10^{-3}$ 以上とすることをもう一つの特徴とする。この複屈折率は大きい程、結節強度、引張強度にとって好ましく、好適には $3.3 \times 10^{-3}$ 以上、より一層好ましくは $3.7 \times 10^{-3}$ 以上とするものが用いられる。

ここで平均複屈折率とは、Berek型コンベンセーターを備えた偏光顕微鏡を用い、NaのD線を光源として $23^{\circ}\text{C}$ 、65%湿度下でレーデーション法により測定した値である。

次に、この様なP V D Fモノフィラメントを製造するための本発明の方法について述べる。

本発明の方法においては、まず、少なくともも表

面層が繊維軸方向に配向したP V D Fであるモノフィラメントを用意する。このような繊維軸方向に配向したモノフィラメントは、繊維軸方向に高度に配向していればいる程、本発明法による効果が顕著に発揮され、繊維軸方向に垂直な断面での平均複屈折率が $2.5 \times 10^{-3}$ 以上とするものがより好ましく、 $3.5 \times 10^{-3}$ 以上とするものが一層好ましく用いられる。この様な配向のモノフィラメントを得るには先行技術の説明で述べた様な延伸配向方法が代表的には用いられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の製造方法は、端的には、このような繊維軸方向に配向したP V D Fモノフィラメントの表面層（モノフィラメントが2以上の材料層あるいは同じP V D Fでも2以上の重合度のP V D Fの使用により複層構造を取る場合についてであるが、全断面が均質材料からなる場合は、単にモノフィラメントと考えることができる）の表層部位の構成樹脂の配向を緩和するが、内層（全断面が均質材料からなる場合は、単にモノフィラメント

と考えることができる）の構成樹脂の大部分の配向を緩和しない程度に、モノフィラメントを高温流体中で短時間緊要熱処理する。この様な熱処理が、内層の大部分に迄及ぶと、結節強度、引張強度が維持できなくなる。このため配向緩和は、せいぜい表面層の全てと内層の一部分までに留める必要がある。ただし内層を構成するP V D Fあるいはポリアミド、ポリオレフィン等の主たる樹脂以外の樹脂（たとえば高分子可塑剤）があるときは、それが配向緩和することは差しつかえない。また表面層の全てを配向緩和する必要はなく、少なくとも表面層の表層部位を配向緩和すれば十分である。配向緩和される表層部位の厚さはモノフィラメントの径にも依存するが、通常は $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内である。表面層の配向緩和は表面の複屈折率が $3.0 \times 10^{-3}$ 以下となる程度になされ、好適には $2.5 \times 10^{-3}$ 以下、より好ましくは $2.0 \times 10^{-3}$ 以下となる様になされる。

具体的には、上記したような繊維軸方向に配向したモノフィラメントを、その表面層の配向を緩

和する程度の高温の流体中で短時間処理すればよい。この際の流体の温度は表面層構成樹脂の融点以上でなければならない。表面層構成樹脂である弗化ビニリデン系樹脂は、融点が単独のときもあり、複数有するときもあるが、その場合には低温側の融点を越えることが必須であり、主たる融点が低温側の融点と異なる場合には、更に、主たる融点を越える温度の流体を使用することが好ましい。ここで融点とは、差動走査型熱量計で窒素雰囲気中で昇温したときの融解吸熱ピークをいい、主たる融点とは融解吸熱ピークにもとづく吸熱面積の占める割合の多い融点をいう。

流体が液体であるときはその温度が高すぎると、短時間でもモノフィラメント全体の配向緩和が進み過ぎて不適当となるので、通常その温度の上限は表面層構成樹脂の主たる融点より30℃を上廻らない温度が用いられる。一方、流体が気体であるときは熱伝導率が小さいので、通常は200~500℃程度の温度が用いられる。

モノフィラメントを高温流体に接触させる時間

により、結節強度、引張強度を満足しつつ、耐摩擦性を大幅に改良したPVDFモノフィラメントならびにその製造方法が提供される。

かくして得られたPVDFモノフィラメントは、その特性を生かして、代表的に道糸、フィルター、魚網等の分野、あるいはロープ材料等として好適に用いられる。

以下、実施例、比較例により本発明を更に具体的に説明する。

#### 実施例1

懸濁重合により得られた $\eta_{inh}$ が1.32dl/gの弗化ビニリデンホモポリマーを、32mmφの押出機により285℃で溶融紡糸して、径を380μとし、複屈折率 $\Delta n$ を $3.2 \times 10^{-3}$ とする未延伸糸（モノフィラメント）を得た。これを160℃の加熱グリセリン中で5.4倍に1次延伸し、次いで、168℃の加熱グリセリン中で1.18倍に2次延伸し、径152μφ、平均複屈折率 $36.5 \times 10^{-4}$ 、表面の複屈折率 $30 \times 10^{-4}$ の延伸糸を得た。これをさらに180℃の

は、温度、流体の種類により異なるが、通常は0.1~8秒、好ましくは0.2~8秒程度である。

この様な高温流体中でモノフィラメントは緊張状態におかれる必要がある。さもないと全断面にわたって配向が緩和してしまい、結節強度、引張強度を満足できない。

緊張状態にすべく、通常は1.0~2.0倍程度に延伸される。当然ながら高温におかれる程、また長時間程延伸倍率は大きくなる。

配向緩和のために本発明に用いられる流体としてはグリセリン、シリコンオイル等の不活性液体、加熱空気、蒸気等の不活性気体が用いられるが、これら例示されたものに限るものではない。

上記したような方法により、本発明のモノフィラメントは、一般に径が20~5000μmの範囲に形成される。

#### 【発明の効果】

以上、詳細に説明したように、本発明によれば、表面の配向を内層の配向より小さくすること

加熱グリセリン中で2秒間に10%の延伸が起るような緊張下で熱処理して、径146μφの糸を得た。この糸は、平均複屈折率 $38 \times 10^{-4}$ 、表面の複屈折率 $20 \times 10^{-4}$ 、引張強度90kg/mm<sup>2</sup>、結節強度68kg/mm<sup>2</sup>、耐摩擦性（切断までの摩擦回数）1000回以上の特性を示した。

なお、引張強度および結節強度は、東洋ボールドウイン社製テンシロンUTMⅢ型を用い、引張速度300mm/分で試長300mmの試料糸を引張った時の常温下での破断強度である。結節強度は試長の中心に結節点を設けた試料の破断強度である。

耐摩擦性は、添付図面に示す様に、学振型改良摩擦試験機（テスター産業製）（1）により、35kg/mm<sup>2</sup>の荷重（2）をかけたモノフィラメント（3）を、木綿布地で被覆した外径100mmの丸棒（4）の上を速度100mm/秒で往復させて切断に至るまでの往復回数とした。

#### 比較例1

実施例1と同様に通常の方法により2段延伸し、その後、本発明の熱処理をしないで得られた平均複屈折率 $36.5 \times 10^{-3}$ 、表面の複屈折率 $31 \times 10^{-3}$ の糸は、引張強度 $85 \text{ kg/mm}^2$ 、結節強度 $68 \text{ kg/mm}^2$ 、耐摩損性150回の特性を示した。

#### 実施例2

懸濁重合により得られた $\eta_{inh} 1.32 \text{ dl/g}$ の弗化ビニリデンホモポリマーを芯部とし、 $\eta_{inh} 1.10 \text{ dl/g}$ のポリ弗化ビニリデンホモポリマーを鞘部とした同心芯鞘複合系（複合率（容量比）、芯：鞘＝80：20）を285℃で溶融紡糸して、外径を380 $\mu$ とし、平均複屈折率 $\Delta n$ を $3.5 \times 10^{-3}$ とする未延伸糸を得た。これを165℃の加熱グリセリン中で5.4倍に延伸し、次いで167℃の加熱グリセリン中で1.18倍に延伸し、径を152 $\mu$ 、平均複屈折率 $37 \times 10^{-3}$ の延伸糸を得た。これをさらに180℃の加熱グリセリン中で2秒間に10%の延伸が起るような緊張下で熱処理して、径146

$\mu$ の糸を得た。

この糸は、平均複屈折率 $39 \times 10^{-3}$ 、表面の複屈折率 $18 \times 10^{-3}$ 、引張強度 $95 \text{ kg/mm}^2$ 、結節強度 $72 \text{ kg/mm}^2$ 、耐摩損性（切断までの摩擦回数）1000回以上の特性を示した。

#### 比較例2

実施例2と同様に通常の方法により2段延伸した後、本発明の熱処理をしないで得られた平均複屈折率 $37 \times 10^{-3}$ 、表層の複屈折率 $33 \times 10^{-3}$ の糸は、引張強度 $90 \text{ kg/mm}^2$ 、結節強度 $72 \text{ kg/mm}^2$ 、耐摩損性140回の特性を示した。

#### 実施例3～6、比較例3～8

実施例1あるいは実施例2に準じ、2段延伸あるいは本発明による配向緩和の熱処理条件を次表記載のように、それぞれ変更して、各種試料糸（モノフィラメント）を得た。これら試料糸について、実施例1に準じて測定した特性を、上記例のもの、まとめて次表に示す。

表

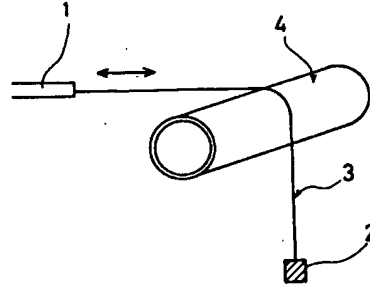
	1段目延伸		2段目延伸		(緊張) 熱処理			他の条件	糸断面内の 平均 $\Delta n (\Delta n_T)$ [ $\times 10^{-3}$ ]	糸の表面の $\Delta n (\Delta n_s)$ [ $\times 10^{-3}$ ]	$\Delta n_s - \Delta n_T$ [ $\times 10^{-3}$ ]	評 価
	温度 (℃)	倍率 (倍)	温度 (℃)	倍率 (倍)	温度 (℃)	倍率 (倍)	時間 (秒)					
実施例1	165	5.4	166	1.18	180	1.10	2	本文中に詳記	38.0	20.0	-18.0	*1
比較例1	"	"	166	"	なし			"	36.5	31.0	-5.5	*2
実施例2	"	"	167	"	180	1.10	2	"	39.0	18.0	-21.0	*1
比較例2	"	"	167	"	なし			"	37.0	33.0	-4.0	*2
実施例3	"	"	166	1.15	180	1.05	2	実施例1と同じ	37.0	19.9	-17.1	*1
比較例3	"	"	166	"	なし			"	37.8	31.2	-6.6	*2
実施例4	"	"	167	"	180	1.10	2.3	実施例2と同じ	36.7	18.5	-18.2	*1
" 5	"	"	"	"	"	"	4	"	35.6	11.8	-23.8	*1
" 6	"	"	"	"	"	"	6	"	35.6	11.4	-24.2	*1
比較例4	"	"	"	"	なし			"	36.0	30.2	-5.8	*2
" 5	"	"	"	"	174	1.05	4	"	39.2	31.7	-7.5	*2
" 6	"	"	"	"	174	1.10	4	"	39.4	30.9	-8.5	*2
" 7	"	"	"	"	180	0.90	2	"	--	--	--	*3
" 8	"	"	"	"	185	1.20	8.5	"	20.0	8.3	-11.7	*4

評 価 \*1: 耐摩損性良、 \*2: 耐摩損性悪、 \*3: 熱処理パス中で溶断、 \*4: 強度が不足。

4. 図面の簡単な説明

図面は、実施例あるいは比較例で得られたモノフィラメントの耐摩擦性試験の説明図である。

- 1・・・字振型摩擦試験機
- 2・・・荷重
- 3・・・モノフィラメント
- 4・・・木綿布地で被覆した丸棒



出願人代理人 渡邊 章雄



手続補正書

昭和59年 8月/3日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示  
昭和59年特許願第86764号
2. 発明の名称  
弗化ビニリデン系樹脂モノフィラメント及びその製造方法
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
(110) 呉羽化学工業株式会社
4. 代理人  
住 所 〒105  
東京都港区東新橋2-7-7  
新橋国際ビル6階  
電話(03)434-5857(代表)  
氏 名 弁理士(7775)渡邊 章雄
5. 補正の対象  
明細書の「発明の詳細な説明」の欄
6. 補正の内容  
本願明細書第13頁第16行の「160℃」を  
「165℃」と補正する。



手続補正書

昭和60年 4月22日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示  
昭和59年特許願第86764号
2. 発明の名称  
弗化ビニリデン系樹脂モノフィラメント及びその製造方法
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
(110) 呉羽化学工業株式会社
4. 代理人  
住 所 〒105  
東京都港区東新橋2-7-7  
新橋国際ビル6階  
電話(03)434-5857(代表)  
氏 名 弁理士(7775)渡邊 章雄
5. 補正の対象  
明細書の「発明の詳細な説明」の欄
6. 補正の内容  
本願明細書第13頁第19行～最終行の「30×10<sup>-3</sup>」を  
「31×10<sup>-3</sup>」と補正する。





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**